Beiträge zur Kenntnis

sulfonierter Buttersäuren.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Grossherzoglichen Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Robert Uhde

aus

Grossgermersleben.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

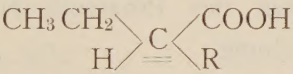
https://archive.org/details/IA41552726_0136

Einleitung.

Von sulfonierten Fettsäuren mit aromatischem Radikal sind bisher nur die Phenyl- und p-Tolylsulfonessigsäure, sowie die Phenyl- und p-Tolylsulfonpropionsäuren bekannt und in Bezug auf ihre Sulfonspaltbarkeit und ihr Verhalten gegen Halogene näher untersucht worden.[1]

Zweck dieser Arbeit war es, sulfonierte Buttersäure (Normal- und Isosäure) und deren Ester darzustellen und zu untersuchen, ob die bei den niederen Gliedern der Fettsäurereihe gemachten Erfahrungen auch hier Platz greifen.

Da in der sulfonierten Normalbuttersäure sich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom befindet,



so wurde bei diesen Körpern besondere Sorgfalt auf einen eventuellen Nachweis von stereoisomeren Verbindungen verwendet.

Nach Gabriel lassen sich sulfonierte Fettsäuren

[1]) Journ. f. p. Chem. 40, 506. R. Otto „Beiträge zur Kenntnis der Sulfonverbindungen."

darstellen durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf halogensubstituierte Fettsäuren.

Folgende Gleichung veranschaulicht den Prozess:

$$CH_2Br\,COOH + RSO_2\,Na =$$
$$CH_2(RSO_2)\,COOH + Na\,Br.$$

Oder man lässt auf halogensubstituierte Ester Sulfinat einwirken. Man erhält so sulfonierte Fettsäureester; um zur Säure zu gelangen, werden die letzeren verseift.

Diese letztere Methode wurde hier gewählt:

A. Sulfonierte Normalbuttersäuren, deren Ester und Salze.

Phenylsulfonnormalbuttersäureäthylester.

$$CH_3CH_2 \diagdown \quad \diagup COO\,C_2H_5$$
$$\qquad\quad C$$
$$H \diagup \quad \diagdown SO_2C_6H_5$$

Zur Darstellung dieses Körpers lässt man auf α-Bromnormalbuttersäureäthylester benzolsulfinsaures Natrium einwirken.

Den Verlauf des Prozesses ersieht man aus folgender Gleichung.

$$CH_3\,CH_2\,CH\,Br\,COO\,C_2H_5 + C_6H_5SO_2\,Na =$$
$$NaBr + CH_3\,CH_2\,CH\,(C_4H_5SO_2)\,COO\,C_2H_5$$

Äquimolekulare Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und α-Bromnormalbuttersäureäthyl wurden in Alkohol gelöst und im Wasserbade 30 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Hierbei wurde Bromnatrium abgeschieden. Die alkoholische Lösung wurde vom Bromnatrium abgegossen und auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Zusatz von Wasser wurde aus ihr der nach obiger Gleichung gebildete Ester abgeschieden. Derselbe stellt zunächst ein Öl dar, das jedoch nach kurzer Zeit erstarrt.

Aus Alkohol konnte er in glasglänzenden prismatischen Körnern erhalten werden, die in Alkohol, Äther, Eisessig löslich, in Wasser unlöslich sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 60—61° C.

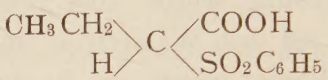
Analysen:

I. 0,1380 g Substanz gaben:
0,2845 g CO_2 = 0,07754 g C = 56,16 % C
0,0842 g H_2O = 0,00933 g H = 6,76 „ H

II. 0,1785 g Substanz gaben:
0,3675 g CO_2 = 0,10022 g C = 56,11 % C
0,1032 g H_2O = 0,011416 g H = 6,41 „ H

Berechnet für die Formel:		Gefunden:	
$C_{12}H_{16}SO_4$		I.	II.
C_{12} = 144	= 56,25 % C	56,16 %	56,11 %
H_{16} = 16	= 6,25 „ H	6,76 „	6,41 „
S = 32	= 12,50 „ S		
O_4 = 64	= 25,00 „ O		
256	100,00		

Phenylsulfonnormalbuttersäure.[1]



Um aus dem Ester die Säure zu gewinnen, wurde letzterer in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Verseifung verlief schnell und glatt. Nach dem Verseifen wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abgedunstet und die wässrige alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Hierdurch wurde die Phenylsulfonnormalbuttersäure frei gemacht und zunächst als Öl abgeschieden.

Nach kurzer Zeit erstarrte sie. Zur Reinigung wurde die Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die Phenylnormalbuttersäure schmilzt bei 123—124°. Sie löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig und in heissem Wasser.

Analysen:

I. 0,2271 g Substanz gaben:
0,4360 g CO_2 = 0,119 g C = 52,42% C
0,1065 g H_2O = 0,0117 g H = 5,15 „ H

II. 0,2069 g Substanz gaben:
0,3982 g SO_2 = 0,1086 g C = 52,48% C
0,0902 g H_2O = 0,0107 g H = 5,20 „ H

[1]) α-Phenylsulfonnormalbuttersäure ist von R. Otto in geringer Menge aus benzolsulfinsaurem Natrium und α-bromnormalbuttersaurem Natrium dargestellt worden, jedoch nicht ausführlich untersucht.
cf. Ber. d. d. ch. Ges. 20. 996.

Berechnet für die Formel: $C_{10}H_{12}SO_4$		Gefunden: I.	II.
C_{10} = 120	= 52,63 %	52,42 % —	52,48 %
H_{12} „ 12	„ 5,26 „	5,15 „ —	5,20 „
S „ 32	„ 14,04 „		
O_4 „ 64	„ 28,07 „		
228	100,00		

Salze der Phenylsulfonnormalbuttersäure.

Das Natriumsalz $CH_3CH_2C(C_6H_5SO_2)COONa$, dargestellt durch Neutralisation der Säure mit Soda, bildet eine syrupartige Masse, die auf dem Wasserbade nicht vom Wasser befreit werden kann. Im Luftbade auf 110° erhitzt, zerfiel es in Natriumcarbonat und in das weiter unten beschriebene Sulfon.

Das Baryumsalz $\left.\begin{matrix}CH_3CH_2CH(C_6H_5SO_2)COO\\CH_3CH_2CH(C_6H_5SO_2)COO\end{matrix}\right\rangle Ba$ wurde erhalten durch Neutralisation der in Alkohol gelösten Säure mit Barytwasser.

Analysen:

I. 0,4326 g Substanz gaben:
0,1722 g $BaSO_4$ = 23,38 % Ba.

II. 0,4335 g Substanz gaben:
0,1738 g $BaSO_4$ = 23,37 % Ba.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden: I.	II.
23,2 % Ba	23,38 %	23,37 %

Es bildet eine glasartige Masse, ist löslich in Wasser; Versuche, das Salz in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, schlugen fehl.

Das Calciumsalz $\begin{matrix} CH_3\,CH_2\,CH\,(C_6\,H_5\,SO_2)\,COO \\ CH_3\,CH_2\,CH\,(C_6\,H_5\,SO_2)\,COO \end{matrix}\!\!>\!Ca$

wurde hergestellt durch Neutralisieren der Säure mit Kalkwasser.

Wie das Baryumsalz bildet es eine glasartige Masse, die in Wasser löslich ist.

Analysen:

I. 0,3202 g Substanz gaben:
0,0855 g $CaSO_4$ = 8,10 % Ca

II. 0,3953 g Substanz gaben:
0,1053 g $CaSO_4$ = 8,02 % Ca

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:	
Ca = 8,09 %	I.	II.
	8,10 % C	8,02 %

Das Silbersalz. $CH_3\,CH_2\,CH\,C_6\,H_5\,SO_2\,COO\,Ag$.

Um dieses Salz darzustellen, wurde zunächst eine wässrige Ammoniaksalzlösung bereitet.

Aus dieser wurde durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz erhalten. Der ausgefallene Niederschlag des Silbersalzes löst sich in heissem Wasser auf, aus dem sich beim Abkühlen das Salz in Form feiner Blättchen ausscheidet. Es ist in Wasser etwas löslich.

Analysen.

I. 0,3722 g Substanz gaben;
0,1207 g Ag = 32,43 %

II. 0,4261 g Substanz gaben:
0,1378 g = 32,34 %

Berechnet = 32,24 „

p-Tolylsulfonnormalbuttersäureäthylester.

$$CH_3CH_2 \diagdown \quad \diagup COO\,C_2H_5$$
$$\quad\quad C$$
$$H \diagup \quad \diagdown SO_2\,C_7H_7$$

Die Komponenten wirken nach folg. Gleichung:

$$CH_3\,CH_2\,CH\,Br\,COO\,C_2H_5 + C_7H_7\,SO_2\,Na =$$
$$Na\,Br + CH_3\,CH_2\,CH\,(C_7H_7\,SO_2)\,COO\,C_2H_5$$

Die Agentien wurden im Verhaltnis gleicher Moleküle in verdünntem Alkohol gelöst und 80 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Diese Zeit war erforderlich, da nach 30 Stunden Brombuttersäureester durch den Geruch noch nachzuweisen war.

Nach dem Erkalten der Lösung schied sich der gebildete Ester zum Teil in feinen Nädelchen ab. Zur besseren Ausscheidung wurde der Alkohol verdunstet und zur gelbgefärbten Flüssigkeit Wasser gefügt.

Hierbei gelangte der Ester vollkommen zur Abscheidung. Nach etwa 6stündigem Stehen wurde er fest. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester; unlöslich in Wasser. Aus Alkohol erhält man ihn in feinen Nadeln, die bei 42° schmelzen.

Analysen:

I. 0,1735 g Substanz gaben:
0,3665 g CO_2 = 0,099954 g C = 57,62% C
0,1070 g H_2O = 0,01189 g H = 6,85 „ H

II. 0,1868 g Substanz gaben:
0,3952 g CO_2 = 0,107787 g C = 57,69% C
0,1144 g H_2O = 0,01271 g H = 6,80 „ H

Berechnet für die Formel:		Gefunden:	
$C_{13}H_{18}SO_4$		I.	
$C_{13} = 156$	$= 57{,}78\,\%$	$57{,}62\,\%$	$57{,}69\,\%$
$H_{18} = 18$	$= 6{,}67$ „	$6{,}85$ „	$6{,}80$ „
$S = 32$	$= 11{,}85$ „		
$O_4 = 64$	$= 23{,}70$ „		
270	100,00		

p-Tolylsulfonnormalbuttersäure.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge verseift.

Die aus der Kalisalzlösung durch Salzsäure frei gemachte p-Tolylsulfonnormalbuttersäure bildet ein schwach gelbgefärbtes Öl, welches selbst nach 8tägigem Stehen in der Winterkälte nicht fest wurde. Die freie Säure wurde darauf in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen (zur Entfernung von etwa anhaftender Salzsäure) und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dickflüssiges, schwach gelbgefärbtes Öl. Es ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigester und heissem Wasser.

Nachdem die Säure etwa 10 Wochen im Stöpselglase gestanden, schieden sich aus ihr einige Krystalle ab. Das Festwerden erfolgte zuerst in dem Flaschenhalse und ist wahrscheinlich hervorgerufen durch Reibung des Stopfens gegen die Gefässwandung. Schmp. 47° (sintert etwas bei 42°).

Analysen der flüssigen Säure.

I. 0,1236 g Substanz

0,2465 g CO_2 = 0,067227 g C = 54,38 % C

0,0670 g H_2O = 0,00744 g H = 6,02 „ H

II. 0,1834 g Substanz

0,3662 g CO_2 = 0,099872 g C = 54,45 % C

0,0981 g H_2O = 0,01086 g H = 5,92 „ H

Berechnet für die Formel:		Gefunden:	
$C_{11}H_{14}SO_4$		I.	II.
C_{11} = 132 =	54,55 % C	54,38 %	54,45 %
H_{14} = 14 =	5,79 „ H	6,02 „	5,92 „
S = 32 =	13,22 „ S		
O_4 = 64 =	26,44 „ O		
242	100,00		

Salze der p-Tolylsulfonnormalbuttersäure.

Das Natriumsalz $CH_3CH_2CH(C_7H_7SO_2)COO]Na$ konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Es bildet wie das der Phenylsulfonnormalbuttersäure eine syrupartige Masse, die auf dem Wasserbade nicht entwässert werden konnte.

Das Baryumsalz

$[CH_3CH_2CH(C_7H_7SO_2)COO]_2Ba + H_2O$

wurde in analoger Weise erhalten wie das Baryumsalz der Phenylsulfonnormalbuttersäure. Es ist in heissem Wasser löslich.

Krystallform mikroskopisch kleine Nadeln.

Analyse:

0,3342 g Substanz gaben im Luftbade auf 105°

erhitzt 0,0083 g H_2O ab = 2,48% H_2O und nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1224 g $BaSO_4$ = 0,071965 g Ba = 21,50% Ba.

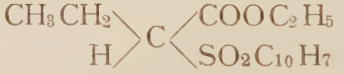
Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
2,82% H_2O	2,48% H_2O
21,50 „ Ba	21,50 „ Ba

Das Silbersalz $CH_3CH_2CH(C_7H_7SO_2)COOAg$ wurde analog dargestellt wie Silbersalz der Phenylsulfonnormalbuttersäure. Aus heissem Wasser wurde es in kleinen Blättchen erhalten.

Analyse:

0,5180 Substanz gaben
0,1612 g Ag = 31,12% Ag
Berechnet = 30,94

α-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylester.



Erhalten durch Einwirkung von α-Bromnormalbuttersäureäthylester auf α-naphtalinsulfinsaures Natrium.

25 g α-Bromnormalbuttersäureäthylester und 25 g α-naphtalinsulfinsaures Natrium wurden mit 150 g Alkohol erwärmt und allmählich mit so viel heissem Wasser versetzt, bis Lösung eintrat. Die Flüssigkeit wurde darauf 30 Stunden im Wasserbade erhitzt. Da nach dieser Zeit Brombuttersäureester durch den Geruch noch deutlich nachzuweisen war, so wurden 3 g

Sulfinat, in verdünntem Alkohol gelöst hinzugefügt, und die Flüssigkeit weitere 6 Stunden erhitzt.

Die weitere Verarbeitung erfolgte wie oben. Aus Alkohol wurde der Ester in glasglänzenden Krystallen erhalten, die bei 71—72° schmelzen. Er ist löslich in Äther, Eisessig, Alkohol; unlöslich in Wasser.

Analysen:

I. 0,1491 Substanz
0,3415 g CO_2 = 0,093136 g C = 62,48% C
0,0778 g H_2O = 0,0086411 g H = 5,79 „ H

II. 0,1616 g Substanz
0,3716 g CO_2 = 0,10134 g C = 62,71% C
0,0848 g H_2O = 0,009422 g H = 5,82 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{16}H_{18}SO_4$		Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192	= 62,74%	62,48%	62,71%
H_{18} = 18	= 5,88 „	5,79 „	5,82 „
S = 32	= 10,45 „		
O_4 = 64	= 20,91 „		
306	99,98		

Der Ester wurde, wie auch die vorhergehenden Verbindungen, fraktioniert krystallisiert, um eventuell auftretende Stereoisomere zu isolieren.

Als letzte Fraktion blieb hier ein Öl, das selbst nach 3tägigem Stehen nicht fest wurde. Das Öl wurde in Äther aufgenommen und wiederholt mit Wasser geschüttelt (zur Entfernung von Alkohol). Die ätherische Lösung mit Tierkohle aufgekocht, als-

dann über Chlorcalcium getrocknet, hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein gelb gefärbtes Öl.

Analysen:

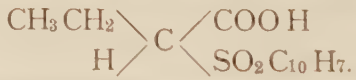
I. 0,1542 g Substanz
0,3515 g CO_2 = 0,095836 g C = 62,16 % C
0,0827 g H_2O = 0,009188 g H = 5,95 „ H

II. 0,1252 g Substanz
0,2851 g CO_2 = 0,07775 g C = 62,11 % C
0,0662 g H_2O = 0,00735 g H = 5,86 „ H

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 62,74 %	62,16 %	62,10 %
H = 5,88 „	5,95 „	5,86 „

Ob in diesem öligen Produkte eine stereoisomere Modifikation des Esters oder, was durch obige Analysen mehr Wahrscheinlichkeit hat, nur derselbe in wenig reiner Form vorlag, konnte mit Sicherheit nicht dargethan werden.

α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure.



Der α-Naphtylsulfonnormalbuttersäureester vom Schmelzpunkte 71—72° wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Verseifung ging schnell vor sich. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde die Säure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die aus verdünntem Alkohol erhaltene Säure stellt ein krystallinisches Pulver dar.

Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester; schwer löslich in heissem Wasser.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82°.

Analysen:

I. 0,1603 gr Substanz

0,3307 gr CO_2 = 0,091909 gr C = 56,25 % C
0,0738 gr H_2O = 0,00820 gr H = 5,11 „ H

II. 0,1158 gr Substanz

0,2404 gr CO_2 = 0,06556 gr C = 57,04 % C
0,0552 gr H_2O = 0,006133 gr H = 5,39 „

Da die gefundenen Werte auf einen Wassergehalt deuteten, so wurden

III. 0,2733 gr Substanz im Luftbade bei 150° getrocknet.

0,2733 gr Substanz gaben ab
0,0161 gr H_2O = 5,89 %.
Berechnet für Säure + 1 H_2O =
6,07 % H_2O (Krystallwasser).

0,2572 der getrockneten Säure gaben
0,5704 gr CO_2 = 0,15465 gr C = 60,48 % C.
0,1152 gr H_2O = 0,0128 gr H = 4,97 „ H.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{14}SO_4$		Gefunden: III.
C_{14} = 168	= 60,43 % C	60,48 % C
H_{14} = 14	= 5,4 „ H	4,97 „ H.
S = 32	= 11,58 „ S	
O_4 = 64	= 23,02 „ O	
278	= 100,00	

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168	= 56,75 %	56,25 %	57,04 %
H_{16}	= 16	= 5,40 „	5,11 „	5,39 „
S	= 32	= 10,81 „		
O_5	= 80	= 27,03 „		
	296	= 99,99.		

Salze der α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure.

Das Natriumsalz bildet wie die Na-Salze der vorbenannten Säuren eine syrupartige Flüssigkeit.

Das Baryumsalz:

$[CH_3\,CH_2\,CH(C_{10}H_7SO_2)COO]_2Ba + 3H_2O$

I. 0,6245 Substanz gaben ab bei 110°.
0,0373 gr H_2O = 5,97 % H_2O
0,1924 gr $BaSO_4$ = 18,11 % Ba.

II. 0,3442 gr Substanz gaben:
0,0220 gr H_2O = 6,39 % H_2O
0,1060 gr $BaSO_4$ = 0,062326 gr Ba = 18,11 % Ba

Berechnet für obige Formel:	Gefunden: I.	II.
H_2O = 7,14 %	5,97 %	6,39.
Ba = 18,38 „	18,11 „	18,11.

Für die Formel:

$[CH_3\,CH_2\,CH(C_{10}H_7SO_2)COO]_2Ba + 2H_2O.$

Berechnet mit dem Gehalt an:	Gefunden; I.	II.
Ba = 18,84 %	18,11	18,11
H_2O = 4,95 „	5,97	6,39.

Die gefundenen Werte kommen einem Salze mit 3 Mol. H_2O näher als einem solchen mit 2 Mol. H_2O.

Der zu gering gefundene Wassergehalt ist wahrscheinlich auf ein Verwittern des Salzes zurückzuführen.

Das Baryumsalz ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser zum Teil löslich. In Alkohol ist es unlöslich.

Durch Verseifen des flüssigen α-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylester erhielt man die α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure vom Schmelzpunkt 82°. Es wird also wahrscheinlich der flüssige Ester keine stereoisomere Modifikation, sondern ein im überschmolzenen Zustande befindlicher Ester gewesen sein.

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylester.

$$CH_3\,CH_2 \diagdown \quad \diagup COO\,C_2H_5$$
$$\qquad\quad C$$
$$H \diagup \quad \diagdown SO_2\,C_{10}H_7$$

β-naphtalinsulfinsaures Natrium und α-Brombuttersäureäthylester vereinigen sich nach folgender Gleichung:

$$CH_3\,CH_2\,CH\,Br\,COO\,C_2H_5 + C_{10}H_7\,SO_2\,Na =$$
$$Na\,Br + CH_3\,CH_2\,CH\,(C_{10}H_7\,SO_2)\,COO\,C_2H_5.$$

Die Darstellung ist analog der des α-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthylesters. Die in verdünntem Alkohol gelösten Agentien wurden auf dem Wasserbade 40 Stunden erwärmt.

Aus Alkohol krystallisiert der Ester in feinen Nädelchen, die bei 63—64° schmelzen.

Er ist in Alkohol, Äther, Eisessig löslich; in Wasser dagegen unlöslich.

Analysen.

I. 0,1536 gr Substanz gaben
0,3531 gr CO_2 = 0,0963 gr C = 62,69 % C
0,0775 gr H_2O = 0,00858 gr H = 5,59 „ H

II. 0,1468 gr Substanz gaben
0,3373 gr CO_2 = 0,09199 gr C = 62,66 % C
0,0770 gr H_2O = 0,00855 gr H = 5,82 „ H

Berechnet für die Formel:		Gefunden:	
$C_{16}H_{18}SO_4$		I.	II.
C_{16} = 192 = 62,75 %	C	62,69 %	62,66 %
H_{18} = 18 = 5,88 „	H	5,59 „	5,82 „
S = 32 = 10,45 „	S		
O_4 = 64 = 29,91 „	O		
306 99,99			

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure.

Diese Säure wurde durch Verseifen des vorbeschriebenen Esters mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Die so gewonnene Säure bildet ein Öl, das erst nach längerem Stehen erstarrt. Bei einem Versuche, die festgewordene Säure aus Alkohol zu krystallisieren, blieb sie als Öl zurück. Das gleiche war der Fall beim Krystallisieren aus Eisessig.

Aus verdünntem Alkohol jedoch konnte sie fest erhalten werden.

Sie stellt feine weisse Nadeln dar, die in Alkohol, Äther, Eisessig und in heissem Wasser löslich sind Schmp. 110°.

Analysen.

I. 0,1421 gr Substanz
0,2969 gr CO_2 = 0,089727 gr C = 56,98% C
0,0650 gr H_2O = 0,00722 gr H = 5,08 „ H

II. 0,1942 gr Substanz gaben ab bei 105°
0,012 gr H_2O = 6,17% H_2O

ferner:

0,4037 gr CO_2 = 0,1101 gr C = 56,67% C
0,0814 gr H_2O + 0,0120 gr H_2O = 0,0934 gr H_2O =
0,01037 gr H = 5,34% H.

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$		Gefunden: I.	II.
C_{14} = 168	= 56,75% C	56,98%	56,67
H_{16} = 16	= 5,40% H	5,08 „	5,34
S = 32	= 10,81 „ S		
O_5 = 86	= 27,03 „ O		
296	99,99		

Auf wasserfreie Säure gerechnet:

0,1942 − 0,012 gr H_2O = 0,1822 gr Substanz gaben
0,4037 gr CO_2 = 0,1101 gr C = 60,42% C
0,0814 gr H_2O = 0,00904 gr H = 4,96 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{14}SO_4$		Gefunden: III.
C_{14} = 168	= 60,43%	60,42%
H_{14} = 14	= 5,04 „	4,96 „
S = 32	= 11,51 „	
O_4 = 64	= 23,02 „	
278	100,00	

Salze der β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure.

Das Natriumsalz

$CH_3\,CH_2\,CH\,(C_{10}\,H_7\,SO_2)\,COO\,Na$

konnte nicht in Krystallen erhalten werden.

Es stellt eine syrupartige Flüssigkeit dar, die in Wasser leicht löslich ist.

Das Baryumsalz

$[CH_3\,CH_2\,CH\,(C_{10}\,H_7\,SO_2)\,COO]_2\,Ba + 3\,H_2O$

stellt ein in heissem Wasser lösliches krystallinisches Pulver dar, das unter dem Miskroskope kleine Prismen zeigt.

Analyse.

0,5322 gr Substanz gaben ab bei 105°
0,0386 gr H_2O = 7,13% H_2O
0,1702 gr $BaSO_4$ = 0,100074 gr Ba 18,80% Ba

Berechnet:	Gefunden:
$(C_{14}\,H_{13}\,SO_4)_2\,Ba + 3\,H_2O$	
H_2O = 7,14%	7,14%
Ba = 18,38 „	18,80 „

B. Sulfonierte Isobuttersäuren und deren Ester.

Sulfonierte Isobuttersäuren resp. Ester entstehen wie die entsprechenden Verbindungen der Normal-

buttersäure durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf bromierten Isobuttersäureäthylester nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ Br \end{matrix} + R\,SO_2\,Na =$$

$$Na\,Br + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ SO_2\,R \end{matrix}$$

Phenylsulfonisobuttersäureäthylester.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ SO_2\,C_6H_5 \end{matrix}$$

Benzolsulfinsaures Natrium und α-Bromisobuttersäureäthylester wurden in Alkohol gelöst und 30 Stunden im Wasserbade erhitzt.

Im übrigen wurde wie oben verfahren. Bei gleicher Erhitzungsdauer war jedoch die Ausbeute bedeutend geringer, als die bei der Normalbuttersäure.

In einem zweiten Versuche wurden die Agentien, in Alkohol gelöst, in einer Pfungstschen Röhre zwei Stunden lang auf 140—150° erhitzt. In diesem Falle betrug die Ausbeute nahezu 90% der Theorie.

Der so gewonnene Ester ist löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser.

Aus Alkohol bildet er weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 38—39°.

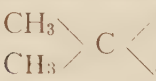
Analysen.

I. 0,1646 gr Substanz gaben
0,3381 gr $CO_2 = 0{,}0927$ gr C = 56,31% C
0,0926 gr $H_2O = 0{,}01288$ gr H = 6,25 „ H

II. 0,1800 gr Substanz gaben
0,3701 gr $CO_2 = 0{,}1069$ gr C = 56,05% C
0,1070 gr $H_2O = 0{,}0118$ gr H = 6,55 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{16}SO_4$		Gefunden: I.	II.
$C_{12} = 144$	= 56,25% C	56,31%	56,05%
$H_{16} = 16$	= 6,25 „ H	6,25 „	6,55 „
$S = 32$	= 12,50 „ S		
$O_4 = 64$	= 25,00 „ O		
256	100,00		

Phenylsulfonisobuttersäure.



Die Phenylsulfonisobuttersäure wurde durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge erhalten.

Während jedoch bei den vorherbeschriebenen Estern der Normalbuttersäure die Verseifung fast augenblicklich vor sich ging, war zur vollständigen Verseifung dieser Verbindung ein längeres Erhitzen auf dem Wasserbade erforderlich.

(10 gr Phenylsulfonnormalbuttersäureäthylester waren in etwa 5 Minuten verseift. Um dagegen

eine gleiche Menge Phenylsulfonisobuttersäureäthylester zu verseifen, bedurfte es eines 8–9stündigen Erwärmens auf dem Wasserbade.)

Die aus der alkalischen Flüssigkeit freigemachte Säure lässt sich aus Alkohol in farblosen rhombischen Prismen erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 141 - 142° gefunden.

Die Säure löst sich in Äther, Alkohol, Eisessig und in viel heissem Wasser.

Analysen.

I. 0,1753 gr Substanz gaben:
0,3711 gr CO_2 = 0,09211 gr C = 52,54% C
0,0837 gr H_2O = 0,0093 gr H = 5,35 „ H

II. 0,1785 gr Substanz gaben:
0,3435 gr CO_2 = 0,0936 gr C = 52,48% C
0,0860 gr H_2O = 0,00966 gr H = 5,35 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{10}H_{12}SO_4$		Gefunden: I.	II.
C_{10}	= 120 = 52,63%	52,54%	52,48%
H_{12}	= 12 = 5,26 „	5,35 „	5,35 „
S	= 32 = 14,04 „		
O_4	= 64 = 28,07 „		
	228 100,00		

Salze der Phenylsulfonisobuttersäure.

Das Natriumsalz $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(C_6H_5SO_2)COONa \cdot 3H_2O$

wurde dargestellt durch Neutralisieren der Säure

mit Soda. Aus einer heissen, nicht zu verdünnten Lösung wird es in feinen durchsichtigen Nadeln erhalten.

0,8035 gr Substanz gaben ab:
0,1423 gr $H_2O = 17{,}71\,\%\ H_2O$.

Nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure wurde erhalten:

$0{,}1913\ \text{gr}\ Na_2SO_4 = 0{,}087998\ \text{gr}\ Na = 7{,}71\,\%\ Na$.

Berechnet für obige Formel:	Gefunden:
$H_2O = 17{,}76\,\%\ H$	17,71 %
$Na = 7{,}56$ „	7,71 „

Das Baryumsalz $\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(C_6H_5SO_2)COO\right]_2Ba$ ist in heissem Wasser löslich. Beim Abkühlen der Lösung fällt es in feinen weissen Blättchen aus.

Analyse.

0,6800 gr Substanz gaben:
$0{,}2672\ \text{gr}\ BaSO_4 = 0{,}15710\ \text{gr}\ Ba = 23{,}15\,\%\ Ba$.

Berechnet für obenstehende Formel:	Gefunden:
$Ba = 23{,}18\,\%$	23,15 %

p-Tolylsulfonisobuttersäureäthylester.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COOC_2H_5\\SO_2C_7H_7\end{matrix}$$

p-toluolsulfinsaures Natrium und α-Bromisobuttersäureäthyl wurden in verdünntem Alkohol gelöst und in einer Pfungstschen Röhre 4 Stunden auf 140—150° erhitzt.

Der erkaltete Röhreninhalt wurde in einer Schale auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und mit kaltem Wasser versetzt. Hierdurch gelangte der Ester zur Abscheidung.

Aus Alkohol krystallisiert, bildet er schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 79–80° schmelzen, in Äther, Alkohol, Eisessig löslich, in Wasser unlöslich sind.

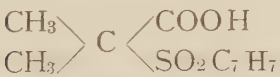
Analysen.

I. 0,1553 gr Substanz gaben:
0,3292 gr CO_2 = 0,08978 gr C = 57,81 % C
0,0937 gr H_2O = 0,01041 gr H = 6,70 „ H

II. 0,2690 gr Substanz gaben:
0,5698 gr CO_2 = 0,1553 gr C = 57,73 % C
0,1585 gr H_2O = 0,01761 gr H = 6,54 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{18}SO_4$		Gefunden: I.	II.
C_{13} = 156	= 57,78 %	57,81 %	57,73 %
H_{18} = 18	= 6,67 „	6,70 „	6,54 „
S = 32	= 11,85 „		
O_4 = 64	= 23,70 „		
270	100,00		

p-Tolylsulfonisobuttersäure.



Durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge entstand das Kaliumsalz der p-Tolylsulfonisobuttersäure. Aus der wässerigen, vom Alkohol

befreiten Kalisalzlösung erhielt man durch Ansäuren mit Salzsäure die freie p-Tolylsulfonisobuttersäure. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt sie einen weissen krystallinischen Körper dar.

Sie löst sich in Äther, Alkohol, Eisessig und in heissem Wasser.

Der Schmelzpunkt wurde bei 124—125° gefunden.

Analyse.

I. 0,2010 gr Substanz gaben:

0,4008 gr CO_2 = 0,10931 gr C = 54,38 % C

0,1077 gr H_2O = 0,1196 gr H = 5,95 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{14}SO_4$		Gefunden: I.
C_{11} = 132	= 54,55 %	54,38 % C
H_{14} = 14	= 5,79 „	5,95 „ H
S = 32	= 13,22 „	
O_4 = 64	= 36,44 „	
242	100,00	

Salze der p-Tolylsulfonisobuttersäure.

Das Natriumsalz $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown C \diagup \begin{matrix} COONa \\ SO_2C_7H_7 \end{matrix}$

wurde in gleicher Weise gewonnen wie das Natriumsalz der Phenylsulfonisobuttersäure. Es ist in Wasser löslich. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung wurde es in Form miskroskopisch kleiner Prismen erhalten.

Analysen.

I. 0,6980 gr Substanz gaben mit H_2SO_4 abgeraucht 0,1884 gr $Na_2SO_4 = 0,06104$ gr $Na = 8,74\%$ Na

II. 0,7112 gr Substanz gaben 0,1985 gr $Na_2SO_4 = 0,064308$ gr $Na = 9,03\%$ Na

Berechnet für vorstehende Formel:	Gefunden:	
	I.	II.
$Na = 8,71\%$ Na	$8,74\%$	$9,03\%$

Das Baryumsalz $\begin{matrix}(CH_3)_2C(C_7H_7SO_2)COO\\(CH_3)_2C(C_7H_7SO_2)COO\end{matrix}\Big\rangle Ba.$ wurde aus heissem Wasser in feinen verfilzten Nadeln erhalten.

Analyse.

0,7270 gr Subztanz gaben:
0,2746 gr $Ba = 0,16146$ gr $Ba = 22,20\%$ Ba.

Berechnet für obige Formel: $22,11\%$ Ba.

α-Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}COO\,C_2H_5\\SO_2\,C_{10}H_7\end{matrix}$$

Die Darstellung ist vollkommen analog der der beiden vorbeschriebenen Verbindungen.

Die Temperatur des Ölbades betrug 150°. Das Erhitzen währte 4 Stunden.

Der Röhreninhalt stellt eine gelbgrüne Schmiere dar, die beim Waschen mit Wasser fest wurde.

Beim Liegen an der Luft wurde die Krystallmasse allmählich grau gefärbt.

Zur weiteren Reinigung wurde der rohe Ester in Alkohol gelöst und mit Tierkohle aufgekocht. Aus der heiss filtrierten Lösung schieden sich nach längerem Stehen schwach grün gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 90° ab.

Dieselben sind in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester löslich; unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1987 gr Substanz gaben:

0,4564 gr CO_2 = 0,12447 gr C = 62,63 % C

0,1011 gr H_2O = 0,01127 gr H = 5,67 „ H

Berechnet für die Formel:			Gefunden:
$C_{16}H_{18}SO_4$ (306)			I.
C_{16} = 162	= 62,74 %	C	62,63 % C
H_{18} = 18	= 5,88 „	H	5,67 „ H
S = 32	= 10,46 „	S	
O_4 = 64	= 20,92 „	O	
306	100,00		

α-Naphtylsulfonisobuttersäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} COOH \\ SO_2C_{10}H_7 \end{matrix}$$

Der oben beschriebene Ester wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Die Verseifung verlief lang-

sam. 10 gr Ester wurden in 8—9 Stunden erst vollständig verseift.

Die vom Alkohol befreite wässerige Salzlösung schied beim Zusatz von Salzsäure die freie Säure α-Naphtylsulfonisobuttersäure ab. Aus verdünntem Alkohol erhält man sie als weisses krystallinisches Pulver. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Eisessig und in viel heissem Wasser.

Der Schmelzpunkt liegt bei 183—184°.

Analysen.

I. 0,2106 gr Substanz gaben:
0,4662 gr CO_2 = 0,12714 gr C = 60,37% C
0,0920 gr H_2O = 0,01022 gr H = 4,85 „ H

II. 0,2012 gr Substanz gaben:
0,4449 gr CO_2 = 0,12133 gr C = 60,31% C
0,0888 gr H_2O = 0,00986 gr H = 4,90 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{14}SO_4$		Gefunden: I.	II.
C_{14} = 168	= 60,43%	60,37%	60,31%
H_{14} = 14	= 5,04 „	4,85 „	4,90 „
S = 32	= 11,51 „		
O_4 = 64	= 23,02 „		
278	100,00		

Salze der α-Naphtylsulfonisobuttersäure.

Das Natriumsalz $(CH_3)_2C(C_{10}H_7SO_2)COONa$ ist löslich in Wasser. Beim Abdunsten der wässerigen Lösung wurde es in derben Krusten erhalten.

Analyse.

0,4405 gr Substanz gaben:

0,1022 gr $Na_2SO_4 = 0{,}03311$ gr $Na = 7{,}54\%$ Na

Berechnet für die Formel: $7{,}66\%$ Na

Das Baryumsalz $[(CH_3)_2C(C_{10}H_7SO_2)COO]_2Ba$ wurde in der bekannten Weise dargestellt. In heissem Wasser ist es löslich; beim Abkühlen der Lösung scheidet es sich in mikroskopisch feinen weissen Nädelchen ab.

Analyse.

0,1666 gr Substanz gaben:

0,0560 gr $BaSO_4 = 0{,}03292$ gr $Ba = 19{,}76\%$ Ba

Berechnet für obige Formel: $19{,}82\%$ Ba.

β-Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester.

$$CH_3 \diagdown C \diagup COOC_2H_5$$
$$CH_3 \qquad\quad \diagdown SO_2C_{10}H_7$$

Die Komponenten β-naphtalinsulfinsaures Natrium und α-Bromisobuttersäureäthylester wurden, in verdünntem Alkohol gelöst, 4 Stunden in der Pfungstschen Röhre auf 150° erhitzt. Auch hier wurde der rohe Ester durch Liegen an der Luft gefärbt.

Die weitere Verarbeitung und Reinigung geschah wie oben.

Aus der alkoholischen Lösung resultierten schwach grüngelb gefärbte, körnige Krystalle, die bei 63—64° schmolzen.

Sie lösten sich in Äther, Eisessig und Alkohol, in Wasser waren sie unlöslich.

Analysen.

I. 0,1568 gr Substanz gaben:
0,3617 gr CO_2 = 0,09864 gr C = 62,91% C
0,0781 gr H_2O = 0,00867 gr H = 5,54 „ H

II. 0,1668 gr Substanz gaben:
0,3842 gr CO_2 = 0,10478 gr C = 62,82% C
0,0886 gr H_2O = 0,009844 gr H = 5,90 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{16}H_{18}SO_4$		Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192	= 62,74%	62,91%	62,82%
H_{18} = 18	= 5,88 „	5,54 „	5,90 „
S = 32	= 10,45 „		
O_4 = 64	= 20,91 „		
306	99,98		

β-Naphtylsulfonisobuttersäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! C \!<\!\! \begin{matrix} COOH \\ SO_2 C_{10} H_7 \end{matrix}$$

Diese Säure wurde aus dem entsprechenden Ester durch Verseifen erhalten.

Was unter Versuch α-Naphtylsulfonisobuttersäure über das Verseifen und die Reinigung gesagt ist, gilt auch hier.

Aus Alkohol erhält man die Säure in weissen rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 179°

Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in viel heissem Wasser.

Analyse.

0,2275 gr Substanz gaben:
0,5034 gr $CO_2 = 0{,}13729$ gr C = 60,34 % C
0,0994 gr $H_2O = 0{,}01104$ gr H = 4,85 „ H

Berechnet für die Formel: $C_{14}H_{14}SO_4$		Gefunden: I.
C_{14} = 168	= 60,43 %	60,34 %
H_{14} = 14	= 5,04 „	4,85 „
S = 32	= 11,51 „	
O_4 = 64	= 23,02 „	
278	100,00	

Salze der β-Naphtylsulfonisobuttersäure.

Das Natriumsalz $(CH_3)_2C(C_{10}H_7SO_2)COONa$ wurde aus der wässerigen Salzlösung durch Eindampfen gewonnen. Es wurde in derben Krusten erhalten, die nur wenig krystallinisches Gefüge zeigten.

0,4789 gr Substanz gaben:
0,1143 gr $Na_2SO_4 = 0{,}0370267$ gr Na = 7,73 %
Berechnet für obenstehende Formel = 7,66 %

Das Baryumsalz $[(CH_3)_2C(C_{10}H_7SO_2COO]_2Ba$ wurde aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln erhalten.

0,2635 gr Substanz gaben:
0,0874 gr $BaSO_4 = 0{,}05139$ gr Ba = 19,50 % Ba
Berechnet = 19,82 % Ba.

Sulfonspaltung.

A. Rössing[1] hat gezeigt, dass zwischen Ketonsäuren und Sulfonkarbonsäuren bezüglich ihrer Spaltbarkeit Analogien bestehen.

Er hat für die Phenyl- und p-Tolylsulfonessigsäure und für die α-Phenyl- und α-p-Tolylsulfonpropionsäure nachgewiesen, dass sie mit Alkalien mehr oder weniger leicht in Sulfon und CO_2 zerfallen.

Sie stellen sich somit vollkommen den β-Ketonsäuren von der allgemeinen Formel

$$R.\overset{\beta}{C}O\overset{\alpha}{C}H_2COOH$$

an die Seite.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Säuren sind β-Sulfonkarbonsäuren, denen die allgemeine Formel:

$$R.\overset{\beta}{S}O_2\overset{\alpha}{C}H_2COOH$$

resp. $R.\underset{\beta}{S}O_2R_1\underset{\alpha}{C}HCOOH$ zukommt.

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob die gefundenen Analogien auch bei diesen Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt walten.

Normalpropylphenylsulfon.

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} H \\ SO_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Eine Natronsalzlösung der α-Phenylsulfonnormalbuttersäure wurde zunächst auf dem Wasserbade

[1]) Adalb. Rössing J. f. p. Ch. 41, 369.

zur Syrupsdicke eingedampft, alsdann wurde sie im Luftbade 1 Stunde auf 110° erhitzt.

Das Reaktionsprdukt war jetzt nur zum Teil wasserlöslich. Es wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und aus Ligroïn krystallisiert. Man erhielt so tafelförmige Krystalle, die unlöslich in Soda waren und bei 45° schmolzen. Es erwies sich hierdurch dieser Körper als das von R. Otto[1] aus Normalpropylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellte

Normalpropylphenylsulfon vom Smp. 45°.

Das Waschwasser gab beim Ansäuren mit HCl Kohlensäureentwicklung.

Das Salz ist also nach folgender Gleichung zerfallen:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} COONa \\ SO_2C_6H_5 \end{matrix} + H_2O =$$

$$NaHCO_3 + \begin{matrix} CH_3CH_2 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ SO_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Normalpropyl-p-tolylsulfon.

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ SO_2C_7H_7 \end{matrix}$$

Das Natriumsalz wurde in gleicher Weise wie das der Phenylsulfonnormalbuttersäure behandelt.

Aus Alkohol erhielt man feine weisse Nadeln, die in Soda unlöslich waren und durch ihren Schmelz-

[1]) R. Otto. Anm. 7. 67, Ber. d. d. ch. Ges. 21, 998.

punkt 53° sich als Normalpropyl-p-tolylsulfon erwiesen. Auch dieses Sulfon ist bereits von R. Otto[1] aus Normalpropylbromid und p-tolylsulfinsaurem Natrium dargestellt.

Normalpropyl-α-naphtylsulfon.

α-Naphtylsulfonnormalbuttersaures Natrium im Luftbade auf 115° erhitzt, zerfällt in

$NaHCO_3$ und Sulfon.

Schneller tritt die Spaltung bei Gegenwart freier Ätzalkalien ein.

Das Sulfon in der bekannten Weise isoliert, bildet aus Alkohol eine pflasterartige Masse. Aus Ligroïn dagegen wurde es in langgestreckten, in Büscheln angeordneten Prismen mit schräger Endfläche erhalten.

Es ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroïn und Benzol; unlöslich in Wasser.

Der Schmelzpunkt wurde bei 67—68° gefunden.

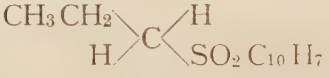
Analyse:

0,1951 gr Substanz gaben:
0,4765 gr CO_2 = 0,12995 gr C = 66,60 % C
0,1027 gr H_2O = 0,011336 gr H = 5,80 „ H.

[1]) R. Otto, J. p. Ch. 40, 562.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{14}SO_2$		Gefunden: I.
C_{13} = 156	= 66,66 %	66,60 %
H_{14} = 14	= 5,98 „	5,80 „
S = 32	= 13,68 „	
O_2 = 3,2	= 13,68 „	
234	100,00	

Normalpropyl-β-naphtylsulfon.



Dieses Sulfon wurde in gleicher Weise wie das beschriebene dargestellt. Aus Ligroïn bildet es feine weisse, untereinander verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 73°.

Dieselben lassen sich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroïn lösen; in Wasser sind sie unlöslich.

Analyse:

0,1371 gr Substanz

0,3353 gr CO_2 = 0,09144 gr C = 66,70 % C.

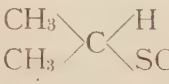
0,0721 gr H_2O = 0,00801 gr H = 5,85 „ H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,66 %	66,70 %
H = 5,98 „	5,85 „

Als die entsprechenden Verbindungen der Isobuttersäure in der gleichen Weise behandelt wurden, zeigte sich, dass eine Sulfonspaltung unter diesen Bedingungen nicht eintritt. Um hier eine Spaltung

herbeizuführen, musste die Natronsalzlösung bei Gegenwart von freiem Ätznatron im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt werden.

Isopropylphenylsulfon.



Eine wässerige Natriumsalzlösung der α-Phenylsulfonisobuttersäure wurde mit NaOH alkalisch gemacht und in geschlossener Röhre 4 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde am Boden des Gefässes ein Öl abgeschieden, das in Äther aufgenommen und nach wiederholtem Waschen mit Wasser über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein weisses Öl[1], welches seiner Analyse nach ein Isopropylphenylsulfon war.

Analyse:

0,1772 gr Substanz gaben:

0,3812 gr CO_2 = 0,103963 gr C = 58,66 % C

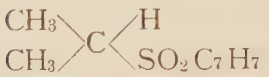
0,1056 gr H_2O = 0,01173 gr H = 6,65 „ H

Berechnet für die Formel:

$C_9H_{12}SO_2$ (184)		Gefunden:
C_9 = 108	= 58,70 %	I.
H_{12} = 12	= 6,52 „	58,66 %
S = 32	= 17,39 „	6,65 „
O_2 = 32	= 17,39 „	
184	100,00	

[1]) R. Otto hat aus Isopropylbromid u. benzolsaurem Natrium ebenfalls ein Öl erhalten. Ber. d. d. chem. Ges. 21, 998

Isopropyl-p-tolylsulfon.



Das Isopropyl-p-tolylsulfon schied sich in gleicher Weise wie das p-Isopropylphenylsulfon ölig ab. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wurde es jedoch in glasglänzenden Tafeln erhalteu.

Es ist in Alkohol, Äther löslich; in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 80°.

Analyse:

0,2257 gr Substanz gaben:
0,4992 gr CO_2 = 0,13614 gr C = 60,32 % C.
0,1677 gr H_2O = 0,01863 gr H = 8,25 „ H.

Berechnet für die Formel:		Gefunden:
$C_{10}H_{14}SO_2$		I.
C_{10} = 120	= 60,61	60,32 %
H_{14} = 14	= 7,07	8,25 „
S = 32	= 16,16	
O_2 = 32	= 16,16	
198	100,00	

Isopropyl-α-naphtylsulfon.

Das am Boden der Röhre ausgeschiedene Öl wurde beim Reiben mit dem Glasstabe fest. Das Sulfon löst sich in Äther, Eisessig und Alkohol.

Aus letzterem wurde es in schwach gelb gefärbten prismatischen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 52°.

Analyse:

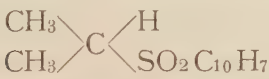
0,1988 gr Substanz gaben:

0,4901 gr CO_2 = 0,13360 gr C = 66,88 % C

0,1108 gr H_2O = 0,01231 gr H = 6,16 „ H.

Berechnet für die Formel: $C_{13}H_{14}SO_2$		Gefunden: I.
C_{13} = 156 =	66,66 % C	66,88 % C
H_{14} = 14 =	5,98 „ H	6,16 „ H
S = 32 =	13,68 „ S	
O_2 = 32 =	13,68 „ O	
234	100,00	

Isopropyl-β-naphthylsulfon.



Ist in analoger Weise gewonnen, wie die α-Naphtyl-Verbindung.

Aus Alkohol krystallisiert es in wenig gut ausgebildeten Krystallen, die den Schmelzpunkt 73° besitzen.

In Alkohol, Äther, Eissessig löslich; in Wasser unlöslich.

Analyse:

0,1343 gr Substanz gaben:

0,3289 gr CO_2 = 0,0897 gr C = 66,79 % C

0,0692 gr H_2O = 0,0076 gr H = 5,72 „ H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,66 %	66,79 %
H = 5,98 „	5,72 „

C. Einwirkung von Brom auf sulfonierte Buttersäuren.

In der bereits mehrfach citierten Abhandlung[1] hat R. Otto dargethan, dass Halogene auf Phenyl- und p-Tolylsulfonessigsäure spaltend einwirken, dass aber in α-Phenyl- und p-Tolylsulfonpropionsäure 1 Atom Halogen eingeführt werden kann, ohne dass Sulfonspaltung eintritt.

Diese halogensubstituierten Säuren sind wenig beständig; schon beim Kochen mit Wasser zerfallen sie in halogensubstituiertes Sulfon und in CO_2.

In dem folgenden Teile sind die Resultate der Versuche niedergelegt, die beim Bromieren der vorbeschriebenen Säuren erhalten wurden.

Bei diesen Versuchen liess man stets auf ein Molekül Säure zwei Moleküle Brom einwirken.

Einwirkung von Brom auf α-Phenylsulfonnormalbuttersäure.

2,5 gr Säure und 3,5 gr Brom wurden in einem Kolben unter Wasser gebracht und, da in der Kälte keine Einwirkung stattfand, im Wasserbade am

[1]) J. p. Ch. 40, 506.

Rückflusskühler erhitzt. Nach 8 Stunden war das Brom verschwunden. Am Boden hatte sich ein gelb gefärbter Körper abgeschieden, die darüberstehende Flüssigkeit reagierte stark sauer. Der gelbe Körper wurde nun wiederholt mit Wasser gewaschen und aus Alkohol fraktioniert krystallisiert.

Die beiden ersten Fraktionen stellten feine weisse, federförmig angeordnete Nadeln dar, die in Soda unlöslich, bromhaltig waren und den Schmelzpunkt 77—78° besassen.

Die dritte Fraktion schmolz bei 75—76°, konnte jedoch durch nochmaliges Umkrystallisieren auf den Schmelzpunkt 77—78° gebracht werden.

Analysen:

I. 0,1637 gr Substanz gaben:
0,2452 gr CO_2 = 0,066872 gr C = 40,85 % C
0,0643 gr H_2O = 0,007144 gr H = 4,36 „ H

II. 0,1584 gr Substanz gaben:
0,2360 gr CO_2 = 0,06436 gr C = 40,63 % C
0,0624 gr H_2O = 0,00693 gr H = 4,41 „ H

III. Brombestimmung
0,3649 gr Substanz gaben:
0,2652 gr AgBr = 0,11285 gr Br = 30,92 %

IV. 0,3911 gr Substanz gaben:
0,2811 gr AgBr = 0,11961 gr Br = 30,58 % Br

Berechnet für die Formel:		Gefunden:			
$C_9H_{11}BrSO_2$		I.	II.	III.	IV.
$C_9 = 108 =$	41,06 %	40,85 %	40,63 %	—	—
$H_{11} = 11 =$	4,19 „	4,36 „	4,41 „	—	—
$Br = 80 =$	30,41 „	—	—	30,92	30,58
$S = 32 =$	12,17 „				
$O_2 = 32 =$	12,17 „				
263	100,00				

Vorliegender Körper war also ein Monobromnormalpropylphenylsulfon von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ Br \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} H \\ SO_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Als Ablauf der III. Fraktion blieb ein Öl, das nach mehrtägigem Stehen von einigen Krystallen durchgesetzt war. Es wurde, da es sauer reagierte, mit Soda behandelt, ein Teil ging hierbei in Lösung. Der Rückstand, aus Alkohol krystallisiert, erwies sich durch seinen Schmelzpunkt als bromiertes Sulfon. Die von dem Rückstand ablaufende alkalische Flüssigkeit schied beim Ansäuren mit HCl ein hellgelb gefärbtes bromhaltige Öl ab.

Die Menge des erhaltenen Öles reichte zu einer Analyse nicht. Wenn jedoch eine bromierte Phenylsulfonnormalbuttersäure vorlag, musste diese auf dem Wege der Sulfonspaltung sich in das obenerwähnte Sulfon vom Schmelzpunkt 77—78° zerlegen lassen.

Bei einem Spaltungsversuch wurde in der That das Monobromnormalpropylphenylsulfon erhalten.

Da hiermit nachgewiesen war, dass die bromierte Säure bis zu einem gewissen Grade existenzfähig

ist, so wurden weitere Versuche angestellt um letztere in grösserer Menge zu erhalten.

So wurden bei einem anderen Versuche Säure und Brom bei Gegenwart von Wasser in geschlossener Röhre erhitzt. Auch in diesem Falle trat Sulfonspaltung ein. Als jedoch Säure und Brom bei Ausschluss von Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt wurden, trat eine Sulfonspaltung nicht ein.

2,5 gr Säure und 3,5 gr Brom wurden im Rohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entwichen reichliche Mengen von Brom und Bromwasserstoff. Das feste Reaktionsprodukt wurde fein zerrieben in einer Schale auf dem Wasserbade (zur Entfernung von HBr und Br) erwärmt. Das schwach gelbgefärbte Pulver liess man dann 2 Tage in flacher Schicht über Kalk stehen.

Analyse.

0,4595 gr Substanz gaben:

0,2792 gr $AgBr = 0{,}11881$ gr $B = 25{,}85\%$ Br.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$C_{10}H_{11}BrSO_4$	
$Br = 26{,}05\%$	$Br = 25{,}85\%$

Die Phenylsulfonnormalbrombuttersäure löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, sie schmilzt bei 114°—115°.

Aus Äther wurde sie als Öl erhalten, erst beim Reiben mit dem Glasstabe wurde sie fest.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Monobromnormalpropylsulfon und CO_2.

Einwirkung von Brom auf p-Tolylsulfonnormalbuttersäure.

3 g-p-Tolylsulfonnormalbuttersäure und 4,2 gr Brom wurden in geschlossener Röhre 16 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre entwich Bromwasserstoff. Der dickflüssige, braungefärbte Röhreninhalt wurde in Äther aufgenommen, mit Quecksilber geschüttelt und schliesslich mit Wasser gewaschen. Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung liess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein gelbliches Öl zurück.

Durch Reiben mit dem Glasstabe konnte es fest erhalten werden.

Der Schmelzpunkt wurde bei 78 - 79° gefunden.

Analyse.

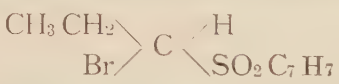
0,3714 gr Substanz gaben:
0,2148 gr Ag. Br = 0,09141 gr Br = 24,62 % Br.

Berechnet für die Formel:
$CH_3CH_2CBr(C_7H_7SO_2)COOH$ 24,92 % Br.

In Soda löst sich die Säure klar auf. Wurde jedoch die Salzlösung gelinde erwärmt, so trübte sich die Lösung sofort und schied beim Erkalten einen in Soda nicht löslichen Körper ab.

Aus Alkohol erhielt man glasglänzende Krystallle, die bei 93—94° schmolzen, in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol löslich waren. Durch die Analyse erwiesen sie sich als:

Monobromnormalpropyl-p-tolylsulfon.



Analyse.

I. 0,3798 gr Substanz gaben:
0,2554 gr Ag Br. = 0,10868 gr Br = 28,61 % Br.
II. 0,4342 gr Substanz gaben:
0,2934 gr Ag Br = 0,12485 gr Br = 28,75 % Br.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{10}H_{13}BrSO_2$ (277)	I.	II.
Br = 28,88 %	28,61 %	28,75 %

Das gleiche Sulfon entstand, als die p-Tolylsulfonnormalbuttersäure unter gewöhnlichem Druck bei Gegenwart von Wasser bromiert wurde.

Einwirkung von Brom auf α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure.

Als 3 g α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure mit 4 g Brom übergossen wurden, trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion ein. Der Röhreninhalt wurde flüssig und erwärmte sich stark. Die geschlossene Röhre wurde darauf 8 Stunden lang auf 100° erhalten.

Nach dieser Zeit war das Reaktionsprodukt nur noch gelb gefärbt.

Aus der getrockneten ätherischen Lösung, die in der bekannten Weise durch Schütteln mit Quecksilber und nachfolgendem Waschen mit Wasser von

überschüssigem Brom und Bromwasserstoff befreit war, resultierte ein gelb gefärbtes Öl, das durch Reiben mit einem Glasstabe fest wurde.

Versuche, diesen Körper in Krystallen zu erhalten, misslangen.

Bei 190° schmilzt er unter Bräunung.

Analyse:

0,3338 g Substanz gaben

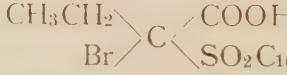
0,2869 g AgBr = 0,12208 g Br = 36,57% Br.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}Br_2SO_4$ = 36,69% Br.	36,57%

Vorstehende Analyse zeigt, dass in ein Molekül der Säure 2 Atome Brom eingetreten sind. Nach den bisherigen Erfahrungen tritt bei direkter Substitution gesättigter einbasischer Fettsäuren mittelst Chlor oder Brom das Halogen in die α-Stellung zum Carboxyl.

In diesem Falle ist jedoch am α-ständigen Kohlenstoffatom nur ein ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden.

Es ist deshalb anzunehmen, dass das eine Atom Brom in den Naphtalinkern eingetreten ist, während das zweite Atom am α-ständigen Kohlenstoffatom steht, so dass dem Körper etwa folgende Formel zukommt:



Leider konnten der geringen Materialmenge wegen keine ausführlicheren Untersuchungen über

die Stellung der beiden Bromatome vorgenommen werden.

Die Natronsalzlösung der bromierten α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure zerfiel beim Kochen. Hierbei wurde eine in Soda nicht lösliche harzige Schmiere erhalten. Eine Analyse lieferte kein zufriedenstellendes Resultat.

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure und Brom.

Die Einwirkung von Brom auf β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure erfolgte im Rohr bei 100°.

Das Reaktionsprodukt wurde in gleicher Weise wie im vorigen Versuch behandelt.

Man erhält ein gelbes Öl, das ebenfalls durch Reiben mit einem Glasstabe fest wurde.

Analyse:

0,4248 g Substanz gaben
0,3670 g AgBr = 0,15617 g Br = 36,76% Br.

Die Formel $\begin{matrix} CH_3\,CH_2 \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} COOH \\ SO_2\,C_{10}\,H_6\,Br \end{matrix}$ verlangt 36,62% Br.

Vorliegender Körper ist also eine dibromierte β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure. Sie schmilzt bei 148° unter Zersetzung, nachdem sie zuvor bei 145° gesintert ist. Die Natronsalzlösung gab, als sie bis zum Sieden erhitzt wurde, ein in kohlensaurem Natrium unlösliches Harz.

Phenylsulfonisobuttersäure und Brom.

5 g α-Phenylsulfonisobuttersäure und 6,3 g Brom wurden in der bekannten Weise im Kolben bei Gegenwart von Wasser 10 Stunden auf 100° erwärmt. Aus der erkalteten Flüssigkeit hatte sich ein fester Körper abgeschieden, der, aus Alkohol umkrystallisiert, sich als unveränderte Phenylsulfonisobuttersäure erwies.

Ein zweiter Versuch, der im Rohr ausgeführt wurde, lieferte das gleiche Resultat.

p-Tolylsulfonisobuttersäure und Brom.

Unter gewöhnlichem Druck wirkte Brom auf p-Tolylsulfonisobuttersäure nicht ein. Wurden aber die Agentien im geshlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so fand eine Einwirkung statt. Nach 20 Stunden wurde kein Bromwasserstoff mehr abgespalten. Das Rohprodukt wurde in Äther gelöst, mit Quecksilber geschüttelt, gewaschen und getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein Öl, das nach mehrtägigem Stehen fest wurde.

Analyse:

0,4267 g Substanz gaben
0,2532 g AgBr = 0,10787 g Br = 25,24% Br.

Berechnet für die Formel:
$C_{11} H_{13} Br SO_4$ = 24,92% Br.

Die monobromierte p-Tolylsulfonisobuttersäure stellt ein weisses amorphes Pulver dar, das bei 103 bis 104° schmilzt, bei 100° tritt eine Färbung ein.

Ihre Natriumsalzlösung zerfällt beim Kochen nicht.

Als Konstitutionsformel dürfte ihr vielleicht folgende Formel zukommen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! C \!\!<\!\! \begin{matrix} COOH \\ SO_2 C_7 H_6 Br, \end{matrix}$$

da die Fähigkeit Brom aufzunehmen, offenbar nur durch die p-Tolylsulfongruppe hervorgerufen ist.

α-Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom.

3 g α-Naphtylsulfonisobuttersäure und 3,6 g Brom wurden im geschlossenen Rohr auf 100° erhalten. (Beim Übergiessen der Säure mit Brom trat unter Erwärmung Verflüssigung ein.) Das feste Reaktionsprodukt wurde fein zerrieben und auf dem Wasserbade von überflüssigem Brom und Bromwasserstoff befreit.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man hellgelb gefärbte Blättchen.

Analyse:

0,4954 g Substanz gaben

0,4268 g $AgBr = 0{,}18162$ g $Br = 36{,}66\%$ Br

Berechnet für die Formel:

$C_{14} H_{12} Br_2 SO_4 = 36{,}69\%$ Br.

Es ist also hier eine dibromierte α-Naphtylsulfonisobuttersäure entstanden.

Sie schmilzt bei 187°, ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Ihre wässrige Natronsalzlösung lässt sich bis zum Sieden erhitzen, ohne dass Zerfall eintritt.

Ihre Konstitutionsformel ist folgende:

β-Naphtylsulfonisobuttersäure und Brom.

Die Bromierung erfolgte im Rohr bei 100°. Aus Alkohol krystallisiert, gewann man gelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 195°.

Analyse:

0,4724 g Substanz gaben
0,4088 g AgBr = 0,17395 g Br = 36,80% Br

Berechnet für die Formel:
$C_{14}H_{12}Br_2SO_4$ = 36,62% Br.

Die dibromierte β-Naphtylsulfonisobuttersäure löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig.

Auch ihre Natronsalzlösung zerfällt beim Kochen nicht.

D. Einwirkung von Brom auf sulfonierte Buttersäureäthylester.

Für den Phenylsulfonessigsäureäthylester hat Otto in der erwähnten Abhandlung erwiesen, dass dieser wohl bromierbar, aber äusserst unbeständig ist. Schon beim Liegen an Luft zerfällt er in CO_2 und bromiertes Sulfon.

Phenylsulfonnormalbuttersäureäthylester und Brom.

Die Einwirkung von Brom auf den Ester geschah im Rohr bei 100°. Die Röhre wurde wiederholt geöffnet, um den Bromwasserstoff abzulassen. Nach 24 Stunden wurde eine Abspaltung von Bromwasserstoff nicht wahrgenommen. Das Reaktionsprodukt, eine rotbraune Flüssigkeit, erstarrte beim Ausgiessen in ein Becherglas.

Die von einem Öl durchtränkte Krystallmasse wurde auf Fliesspapier gestrichen und mehrere Tage über Kalk stehen gelassen. Beim Umkrystallisieren des festen Körpers ergab sich jedoch ein Öl, das erst nach längerem Stehen wieder erstarrte.

Analyse:

0,4496 g Substanz gaben

0,2532 g $AgBr = 0{,}10774$ g $Br = 23{,}96\,\%$ Br.

Berechnet für die Formel:

$C_{12}H_{15}BrSO_4 = 23{,}88\,\%$ Br.

Als der Ester aus verdünntem Alkohl umkrystallisiert wurde, stellte sich heraus, dass er durch das Wasser verseift war. Bei Zusatz von Wasser schied sich aus der Lösung ein hellgelbgefärbtes Öl ab, das bromhaltig, in Soda vollkommen löslich war.

Aus der Natronsalzlösung konnte durch Salzsäure die freie Säure wieder abgeschieden werden.

Aus der ätherischen, über Chlorcalcium getrockneten Lösung resultierte ein Öl. Mit dem Glasstabe gerieben wurde es fest, es zeigte dann den Schmelzpunkt 115°, war also monobromierte Phenylsulfon-

normalbuttersäure. Durch Spaltung erhielt man hieraus das Monobromnormalpropylphenylsulfon vom Schmp. 77—78°.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäureätyhl und Brom.

2,5 g p-Tolylsulfonnormalbuttersäureäthyl und 3,2 g Brom wurden in geschlossener Röhre 10 Stunden auf 100° erhitzt.

Die Reinigung des erhaltenen öligen Produktes wurde in der Weise bewirkt, dass man die ätherische Lösung desselben mit Quecksilber schüttelte. Ein Waschen mit Wasser wurde der eventuell leichten Verseifbarkeit wegen nicht vorgenommen.

Das aus dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl liess man noch einige Tage über Kalk stehen.

Analyse:

0,3625 g Substanz gaben
0,1767 g AgBr = 0,07519 g Br = 20,74% Br.

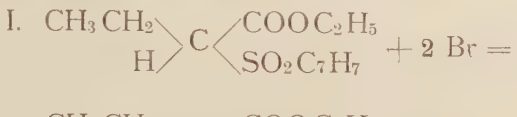
Berechnet für die Formel:
$C_{13}H_{17}BrSO_7$ = 22,92% Br.

Da zu wenig Brom gefunden war, wurde angenommen, dass die Einwirkung des Broms nicht lange genug gewährt habe. In einem folgenden Versuche wurde die Röhre 16 Stunden lang auf 100° erhalten.

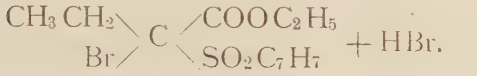
In diesem Falle wurde jedoch nicht der bromierte Ester, sondern die monobromierte p-Tolylsulfonnormalbuttersäure vom Schmp. 78—79° erhalten, und aus

dieser konnte durch Spaltung das Monobromnormalpropyltolylsulfon dargestellt werden.

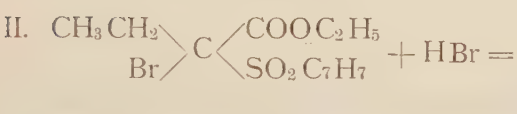
Man muss also annehmen, dass der bromierte Ester durch den entstehenden Bromwasserstoff verseift wurde nach der Gleichung:



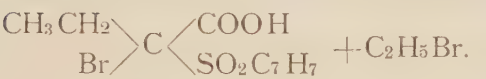
$$\text{I. } CH_3CH_2(H)C(COOC_2H_5)(SO_2C_7H_7) + 2\,Br =$$



$$CH_3CH_2(Br)C(COOC_2H_5)(SO_2C_7H_7) + HBr.$$



$$\text{II. } CH_3CH_2(Br)C(COOC_2H_5)(SO_2C_7H_7) + HBr =$$



$$CH_3CH_2(Br)C(COOH)(SO_2C_7H_7) + C_2H_5Br.$$

In der That wurde beim Aufblasen der Röhre eine grün umsäumte Flamme von Bromäthyl beobachtet.

α-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthyl und Brom.

Die Agentien wurden im Rohr 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die ätherische Lösung, mit Quecksilber geschüttelt, hinterliess eine harzige Masse, die in Soda unter Aufbrausen löslich war.

Versuche, den Körper aus geeigneten Lösungsmitteln in Krystallen zu erhalten, gelangen nicht; das Lösungsmittel hinterliess stets ein Öl, das durch Reiben fest wurde.

Analyse:

0,3526 g Substanz gaben
0,3052 g AgBr = 0,12921 g Br = 36,56% Br.
der dibromierte Ester verlangt 34,48 „ „
die dibromierte Säure 36,69 „ „

Der Schmelzunkt des festen Körpers 190° Zersetzung stimmt mit dem der dibromierten α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure überein Es ist also auch hier durch den Bromwasserstoff der dibromierte Ester in dibromierte Säure und Bromäthyl zerlegt worden.

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäureäthyl und Brom.

Die Einwirkung von Brom auf den Ester und die Reinigung geschah in der im vorgehenden Versuch beschriebenen Weise.

Auch in diesem Falle wurde an Stelle des Esters dibromierte Säure erhalten, wie folgende Analyse zeigt.

Analyse:

0,3855 g Substanz gaben
0,3342 g AgBr = 0,14221 g Br = 36,58% Br.

Berechnet für die Formel:
$C_{14}H_{12}Br_2SO_4$ = 36,69% Br.

Phenylsulfonisobuttersäureäthyl und Brom.

2,5 g Phenylsulfonisobuttersäureäthyl und 3,7 g Brom wurden in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt.

Nach 16 Stunden war eine Abspaltung von Bromwasserstoff nicht wahrzunehmen. Der Röhreninhalt wurde fein zerrieben (hierbei wurde er fast weiss) und mehrere Tage über Kalk stehen gelassen.

Der rohe Körper war in Soda unter Aufbrausen löslich. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein bromfreies Produkt erhalten, das sich durch seine Krystallform wie auch durch seinen Schmelzpunkt 141—142° als Phenylsulfonisobuttersäure erwies.

Die Bildung von Säure aus dem Ester war um so überraschender, als ja kein Bromwasserstoff gebildet wurde, der auf den Ester hätte verseifend einwirken können.

p-Tolylsulfonisobuttersäureäthyl und Brom.

Die Einwirkung von Brom auf den Ester erfolgte in Rohr bei 100°. Nach 20 Stunden war in der Röhre nur geringer Druck vorhanden.

Das erhaltene flüssige Rohprodukt wurde in Äther gelöst, mit Quecksilber bis zur Entfärbung geschüttelt und getrocknet. Der Äther hinterliess eine weisse amorphe harzähnliche Masse.

Durch ihre Löslichkeit in Soda, sowie durch ihre Analyse und ihren Schmelzpunkt 103—104° wurde sie als monobr. p-Tolylsulfonisobuttersäure erkannt.

Analyse:

0,3886 g Substanz gaben

0,2289 g AgBr = 0,097404 g Br = 25,06% Br.

Berechnet für die Formel:

$C_{11}H_{13}BrSO_4$ 24,92% Br.

α-Naphtylsulfonisobuttersäureäthyl und Brom.

Die Bromierung und die weitere Reinigung des Rohproduktes wurde in gleicher Weise ausgeführt wie im vorigen Versuch. Auch in diesem Falle erhielt man statt des bromierten Ester die bromierte Säure. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man die pag. 51. beschriebene dibromierte α-Naphtylsulfonisobuttersäure vom Schmelzpunkt 187°.

Analyse:

0,5036 g Substanz gaben

0,4359 g AgBr = 0,18549 g Br = 36,63% Br.

Die Formal $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$ verlangt 36,69 „ „

β-Naphtylsulfonisobuttersäureäthyl und Brom.

Brom wirkt auf den Ester substituierend ein. Durch den entstehenden Bromwasserstoff wurde jedoch der bromierte Ester verseift und man erhielt die dibromierte β-Naphtylsulfonisobuttersäure. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigte sie den Schmelzpunkt 195°.

Analyse:

0,4920 g Substanz gaben

0,4225 g AgBr 0,17975 g Br = 36,54% Br.

Berechnet für die Formel:

$C_{14}H_{12}Br_2SO_4$ = 36,69% Br.

E. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf sulfonierte Buttersäure.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die sorgfältig getrocknete Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Chlorid) in eine Retorte gebracht wurde, die mit einem schräg nach oben gerichteten Kühler verbunden war. Der Kühler wurde mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen.

Die beiden Agentien wurden dann durch Schütteln mit einander vermischt. Zuweilen trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion ein: die Masse wurde erst teigig, dann flüssig, während Salzsäure entwich.

Trat keine Reaktion ein, so wurde die Retorte in einem kleinen Ölbade erwärmt, bis eine solche erfolgte. Die Reaktionstemperatur wurde von einem im Ölbade befindlichen Thermometer abgelesen. Schliesslich wurde nach beendeter Reaktion des Phosphoroxychlorid abdestilliert und das Reaktionsprodukt in geeigneter Weise gereinigt.

Phenylsulfonnormalbuttersäurechlorid.

Äquimolekulare Mengen von α-Phenylsulfonnormalbuttersäure und Phosphorpentachlorid liess man in der angegebenen Weise auf einander einwirken. Bei 60° wurde die Masse flüssig, es erfolgte eine energische Entwickelung von Salzsäure. Als

die Reaktion nachliess, wurde noch etwa 30 Minuten auf 100° erhitzt, dann wurde das entstandene Phosphoroxychlorid abdestilliert.

Das hellgelbgefärbte flüssige Reaktionsprodukt erstarrte nach 10 Stunden zu einer krystallinischen Masse. Um es zu reinigen, wurde es zwischen Fliesspapier abgepresst und aus trockenem Benzol umkrystallisiert. Es resultierten kleine, schwach grau gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 45°. Mit Äthylalkohol gaben sie Phenylsulfonnormalbuttersäureäthylester (60—61°).

Analyse:

I. 0,6543 g Substanz gaben
0,3949 g AgCl = 0,097734 g Cl = 14,93% Cl.
II. 0,2802 g Substanz gaben
0,1654 g AgCl = 0,040917 g Cl = 14,60% Cl.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_{10}H_{11}SO_3Cl$ = 14,37% Cl.	I.	II.
	14,93% Cl	14,60% Cl.

p-Tolylsulfonnormalbuttersäurechlorid

wird ganz analog dem α-Phenylsulfonnormalbuttersäurechlorid aus p-Tolylsulfonnormalbuttersäure und Phosphorpentachlorid gewonnen. Die Einwirkung des Chlorphosphors erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Analysen:

I. 0,6033 g Substanz gaben
0,2585 g AgCl = 0,06395 g Cl = 10,60 % Cl.

II. 0,6993 g Substanz gaben
0,2908 g AgCl = 0,07194 g Cl = 10,29 % Cl.

Die Formel $C_{11}H_{13}SO_3Cl$ verlangt 13,62 % Cl.

Die gefundenen Werte stimmen allerdings mit dem berechneten nicht überein. Zieht man aber die leichte Zersetzlichkeit von Säurechloriden und den Umstand in den Betracht, dass der Körper mit Äthylalkohol den bekannten p-Tolylsulfonnormalbuttersäureäthlester vom Schmelzpunkt 41° bildete, so darf wohl angenommen werden, dass in dem Öle das Säurechlorid vorlag.

α-Naphtylsulfonnormalbuttersäurechlorid.

Chlorphosphor wirkt auf α-Naphtylsulfonnormalbuttersäure bei 35—40° ein.

Beim Abdestillieren des Phosphoroxychlorides wurde das Reaktionsprodukt gefärbt. Die graugefärbte Krystallmasse wurde mit Ligroïn ausgezogen, aus dem das α-Naphtylsulfonnormalbuttersäurechlorid in feinen, in Büscheln angeordneten Nädelchen ausschoss. Sein Schmelzpunkt liegt bei 81°—82°.

Analyse:

0,1871 g Substanz gaben

0,0875 g AgCl = 0,021647 g Cl = 11,58 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{13}SO_3Cl$ = 11,97 % Cl.

β-Naphtylsulfonnormalbuttersäurechlorid.

Gewonnen aus β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure und Phosphorpentachlorid.

Aus Ligroïn erhält man feine, in Warzen angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 77—78°.

Analyse:

0,2537 g Substanz gaben

0,1246 g AgCl = 0,30824 g Cl = 12,19 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{13}SO_3Cl$ = 11,97 % Cl.

Phenylsulfonisobuttersäurechlorid.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C <\!\!\begin{matrix} COCl \\ SO_2C_6H_5 \end{matrix}$$

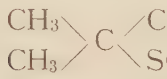
Die Einwirkung von Chlorphosphor auf Phenylsulfonisobuttersäure erfolgte bei 80°.

Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids blieb ein helles Öl, das nach 16 Stunden krystallinisch erstarrte. Zwischen Fliesspapier abgepresst und aus trocknem Benzol umkrystallisiert erhält man das Chlorid rein. Schmp. 37°.

Analysen:

0,4205 g Substanz gaben
0,2337 g AgCl = 0,057814 g Cl = 13,74 % Cl.
Die Formel $C_{10}H_{11}SO_2Cl$ fordert 14,37 „ „

p-Tolylsulfonisobuttersäurechlorid.



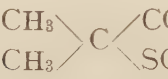
Die Einwirkung geschah in gleicher Weise wie im vorigen Versuch.

Aus Benzol erhält man ein nach längerem Stehen erstarrendes Öl. Der Schmelzpunkt des festen Körpers liegt zwischen 38—42°.

Analyse:

0,3722 g Substanz gaben
0,2011 g AgCC = 0,04974 g Cl = 13,38 % Cl.
Die Formel $C_{11}H_{13}SO_3Cl$ verlangt 13,62 „ „

α-Naphtylsulfonisobuttersäurechlorid.



Bei 110° wirkte Chlorphosphor auf α-Naphtylsulfonisobuttersäure ein.

Das graugrün gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit heissem Ligroïn ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Chlorid in kleinen rhombischen Täfelchen ab.

Sein Schmelzpunkt wurde bei 75—76° gefunden.

Analyse:

0,2363 g Substanz gaben
0,1084 g $AgCl = 0{,}026818$ g $Cl = 11{,}35\,\%$ Cl.
Die Formel $C_{14}H_{13}SO_3Cl$ fordert 11,97 „ „

β-Naphtylsulfonisobuttersäurechlorid.

Die Reaktion erfolgte bereits bei 85°.

Aus Ligroïn erhielt man das β-Naphtylsulfonisobuttersäurechlorid in warzenförmig angeordneten Nädelchen vom Schmelzpunkt 76°.

Analyse:

0,2149 g Substanz gaben
0,1009 g $AgCl = 0{,}24967$ g $Cl = 11{,}61\,\%$ Cl.
Die Formel $C_{14}H_{13}SO_3Cl$ fordert 11,97 „ „

Schluss.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

Durch Einwirkung von Natriumsulfinat auf α-Brombuttersäureäthylester (Normal und Jso) entstehen sulfonierte Normal- resp. Isobuttersäureäthylester.

Diese werden durch alkoholische Kalilauge zu den entsprechenden Säuren verseift.

Die Natriumsalze der sulfonierten Normalbuttersäuren bilden syrupartige Flüssigkeiten; die der Isobuttersäuren dagegen sind fest und krystallisieren zum Teil in gut ausgebildeten Formen.

Erhitzt man die ersteren auf 110°, so tritt Sulfonspaltung ein. Bei den Isobuttersäuren erfolgt dieser Zerfall erst bei 170° im Rohr.

Auf Säuren sowohl wie Ester, die sich von der normalen Säure ableiten, wirkt Brom substituierend ein. Die bromierten Ester werden jedoch durch den entstehenden Bromwasserstoff zu den entsprechenden Säuren verseift.

In das Molekül der Phenyl- und p-Tolylsulfonnormalbuttersäure resp. Ester tritt ein Atom Brom ein; in das der α- und β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure jedoch lassen sich 2 Atome Brom einführen. Das zweite Atom tritt wahrscheinlich in den Naphtalinkern ein.

Die so bromierten Säuren zerfallen beim Kochen mit Wasser in bromiertes Sulfon und Kohlensäure.

Bei der Bromierung der sulfonierten Isobuttersäuren wurden folgende Resultate erhalten:

In das Molekül
der Phenylsulfonisobuttersäure tritt kein Brom ein;
der p-Tolylsulfonisobuttersäure tritt 1 Atom Brom ein;
der α-Naphtylsulfonisobuttersäure treten 2 Atome Brom ein;
der β-Naphtylsulfonisobuttersäure treten 2 Atome Brom ein.

Ebenso verhalten sich die Ester. Auch sie werden durch den bei der Substitution entstehenden Bromwasserstoff zu bromierten Säuren verseift. Die bromierten Säuren zerfallen nicht beim Kochen mit Wasser. In ihnen steht sämtliches Brom, wahrscheinlich in den aromatischen Sulfonresten.

Phosphorpentachlorid wirkt auf sulfonierte Buttersäuren unter Bildung von Säurechloriden ein.

Es wurden dargestellt die Chloride der Phenyl- p-Tolyl-, α- und β-Naphtylsulfonnormalbuttersäure und die entsprechenden Verbindungen der Isobuttersäure.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der Herzoglichen Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geheimer Hofrat und Geheimer Medicinalrat Professor Dr. Robert Otto und Professor Dr. Heinrich Beckurts, besonders aber dem Herrn Privatdocenten Dr. Julius Troeger für die mir von ihrer Seite gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.